



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06212429 A**(43) Date of publication of application: **02.08.94**

(51) Int. Cl.

**C23C 16/26**  
**C23C 14/06**  
**// C23C 14/32**  
**C23C 14/34**  
**C23C 14/48**  
**C30B 29/04**

(21) Application number: **05142101**(22) Date of filing: **14.06.93**

(30) Priority: **02.07.92 JP 04175682**  
**30.11.92 JP 04319646**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(72) Inventor: **ODA KAZUHIKO**  
**YUSHIO YASUHISA**  
**SETOYAMA MAKOTO**  
**YOSHIOKA TAKESHI**

(54) **HARD CARBON FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an amorphous hard carbon film having a specified electric resistivity and excellent in wear resistance, electric conductivity and sliding characteristics by using carbon or carbon and hydrogen as essential components and incorporating an impurity element other than carbon and hydrogen.

CONSTITUTION: Carbon or carbon and hydrogen are used as essential components and one or more kinds of impurity elements other than carbon and hydrogen are

incorporated preferably by 0.001-40 atomic % to obtain the objective amorphous hard carbon film having  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  electric resistivity at room temp.,  $1 \times 10^8$ - $7 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  film stress and  $\leq 0.25$  coefft. of friction to steel. At least one of the impurity elements is an element, forming carbide, nitride or carbonitride having  $\approx 1,000 \text{ kg/mm}^2$  Vickers hardness and one or more among Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W or one or more among B, Au, Pt and Ag are suitable for use as the impurity elements.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-212429

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
14/06		9271-4K		
// C 2 3 C 14/32		9271-4K		
14/34		9046-4K		
14/48		9046-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-142101

(22) 出願日 平成5年(1993)6月14日

(31) 優先権主張番号 特願平4-175682

(32) 優先日 平4(1992)7月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平4-319646

(32) 優先日 平4(1992)11月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 織田 一彦

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 湯塩 泰久

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 瀬戸山 誠

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質炭素膜

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐摩耗性と高い導電性とを併せ持つ硬質炭素膜を提供する。

【構成】 炭素、または炭素と水素を主成分とし、炭素、水素以外の1種類以上の不純物元素を含有する非晶質の硬質炭素膜において、室温での電気抵抗率が $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

(2)

特開平6-212429

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素、または炭素と水素を主成分とし、炭素、水素以外の1種類以上の不純物元素を含有する非晶質の硬質炭素膜において、室温での電気抵抗率が $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、硬質炭素膜。

【請求項2】 前記不純物元素を0.001原子%以上40原子%以下の濃度で含有していることを特徴とする、請求項1に記載の硬質炭素膜。

【請求項3】 炭素、または炭素と水素を主成分とし、炭素、水素以外の1種類以上の不純物元素を含有する非晶質の硬質炭素膜において、炭素、水素以外の不純物元素を0.001原子%以上40原子%以下の濃度で含有しており、膜応力が $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以上 $7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 以下であることを特徴とする、硬質炭素膜。

【請求項4】 炭素、水素以外の前記不純物元素を0.001原子%以上1原子%以下の濃度で含有していることを特徴とする、請求項3に記載の硬質炭素膜。

【請求項5】 前記不純物元素のうち少なくとも1種類の元素がピッカース硬度 $1000 \text{ kg/mm}^2$ 以上の炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくともいずれかを形成する元素であることを特徴とする、請求項1および3のいずれかに記載の硬質炭素膜。

【請求項6】 前記不純物元素が、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素からなることを特徴とする、請求項5に記載の硬質炭素膜。

【請求項7】 前記不純物元素が、B、Au、Pt、Agの群から選ばれる少なくとも1種の元素からなることを特徴とする、請求項1および3のいずれかに記載の硬質炭素膜。

【請求項8】 鋼に対する摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする、請求項1および3のいずれかに記載の硬質炭素膜。

【請求項9】 基板の表面上に形成された炭素、または炭素と水素を主成分とする非晶質の硬質炭素膜において、

前記基板側には、炭素、水素以外の不純物元素を0.001原子%未満の濃度で含有する第1の硬質炭素膜が形成されており、外表面側には、炭素、水素以外の不純物元素を0.001原子%以上の濃度で含有し、かつ膜応力が $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以上 $7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 以下である第2の硬質炭素膜が形成されていることを特徴とする、硬質炭素膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硬質炭素膜に関し、より特定的には、摺動材料のコーティング材として耐摩耗性、低摩擦摺動特性を有するコーティング硬質炭素膜に

2

関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 硬質炭素膜は、ダイヤモンド状炭素(DLC)、アモルファスカーボン(a-C:H)、I-Cなどとも呼ばれている。その成分は、炭素を主成分とするほか水素が含まれており、その水素の量は炭素原子に対し0.05~0.5原子含まれている。硬質炭素原子構造は、sp<sup>3</sup>結合を多く含む非晶質構造で、水素原子は炭素原子の不對結合手を終端とする形で取込まれているものと考えられる。また、その性質は、ヌーブ硬度が一般に数千と非常に硬く、電気抵抗率は $10^6 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に高い絶縁性を示し、赤外線に対して透明であるなど、ダイヤモンドに類似した点が多い。こうした特性を利用することにより、表面保護膜や光学材料など種々の応用開発が行なわれている。

【0003】 なお、硬質炭素膜の電気抵抗率については、特公昭61-53955号公報、特公平4-28785号公報に記載されているように、硬質炭素膜にII族、V族の元素を微量に添加して、電気抵抗率を $10^2 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで下げる試みもなされている。

【0004】 上記のような硬質炭素膜の製造方法としては、以下のような手法が挙げられる。

【0005】 (1) 炭化水素ガスをプラズマで分解して基板上に堆積させるプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法。

【0006】 (2) プラズマ状態から導き出されるイオンの衝撃で、カーボンターゲットからスパッタリングされる炭素粒子を基板上に堆積させるスパッタ法、イオンビームスパッタ法。

【0007】 (3) 固体カーボンを蒸着させる際にプラズマ中を通して炭素を活性化させ堆積させるイオンプレーティング法。

【0008】 (4) プラズマ状態から数100eV~1keV程度のエネルギーを有する炭素または炭化水素イオンを照射して成膜するイオンビーム蒸着法。

【0009】 (5) カーボンターゲットにレーザを照射してプラズマ中に放出される炭素粒子を堆積させるレーザアブレーション法。

【0010】 これらの方法を用いて形成された硬質炭素膜の表面は極めて平滑で、その摩擦係数は小さな値となる。さらに、硬質炭素膜コーティングを施した表面と摩擦させた場合、相手材の損傷も小さい傾向がある。こうしたことから、近年、摺動材料の表面コーティング処理として、硬質炭素膜は非常に注目を集めている。

【0011】 具体的には、ビデオやオーディオ関係などAV機器、ハードディスクやプリンタ、ファクシミリ、コピー機などの事務用機器など各方面で硬質炭素膜の応用開発が進められている。

【0012】 一方、導電性の要求される摺動材料として

(3)

特開平6-212429

3

現在最も一般的な材料にグラファイトが挙げられる。グラファイトは電気抵抗率が $0.2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い値を有している。これは、 $sp^2$ 結合により余った $\pi$ 電子が関与していることに起因する。また、グラファイトの金属との摩擦係数は一般に0.1前後であり、これは六方晶の $c$ 軸方向の結合が弱く、 $c$ 面方向に滑りが起こるためと考えられている。こうした特異な性質を生かし、グラファイトはカーボンブラシなどの電氣的な接触を要求される摺動部分に利用されている。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】従来の硬質炭素膜は、無潤滑摺動を要求される摺動部に対しては理想的な材料である。すなわち、その摩擦係数が0.05~0.2と小さく、高硬度であるがゆえ極めて摩耗しにくい。しかも、摺動の相手材料への攻撃性も極めて小さい特異な材料でもある。しかしながら、従来の硬質炭素膜には、①電気抵抗率、②膜応力、において以下に述べる問題点があった。

#### 【0014】① 電気抵抗率における問題点

従来の硬質炭素膜では、電気抵抗率が $10^6 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と大きいと、電氣的な接触が要求される摺動部への適用は不可能であった。

【0015】また、絶縁体同士の摺動では帯電がしばしば問題となる。硬質炭素膜は高い絶縁性を有しているため、摺動の相手材が絶縁体の場合、帯電が起こることが多い。近年急激に市場が拡大している磁気記録媒体などにおいては、こうした帯電は、埃の付着、ノイズの発生、媒体の破壊につながる。それゆえ、硬質炭素膜は優れた摺動特性を有しているにもかかわらず、磁気記録媒体などへの適用が困難であった。また、帯電によるクーロン引力が摺動の相手材との間に生じ、見かけ上摩擦荷重が増加して、摩擦力が高くなるという問題点もあった。

【0016】このような現象を解消するために、カーボンブラシなどによって帯電を解放させることも試みられている。しかしながら、技術的には帯電防止が可能であっても、部品点数が増加するという結果につながるもので、この対策は十分満足できる方法になり得ていない。

【0017】また摺動部にグラファイトを用いることも考えられる。このグラファイトは、硬質炭素膜のような帯電の問題はなく、電氣的な接触を達成し得る良摺動材料である。しかし、グラファイトは自らが摩耗しながら滑る自己潤滑性材料であり、硬質炭素膜に比べるとはるかに摩耗量が多い。したがって、グラファイトを摺動部分に用いると、部品交換を頻繁に行なわなければならないという問題があった。

【0018】一方、上述した2つの公報（特公昭61-53955号公報、特公平4-28785号公報）に記載されている硬質炭素膜を摺動部に適用することも可能

4

である。すなわち、電気抵抗率が $10^2 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ という低い値を有する硬質炭素膜を摺動部に用いることによって、帯電による問題を防止することができる。しかしながら、実用的にはさらに低い電気抵抗率を有する硬質炭素膜を摺動部に用いなければ、上記のような帯電を十分に防止することは不可能であった。

【0019】以上より、従来においては優れた耐摩耗性と高い導電性を併せ持つ硬質炭素膜は得られていなかった。

#### 10 【0020】② 膜応力における問題点

一般に、硬質炭素膜は $5 \times 10^9 \sim 3 \times 10^{10} \text{ dyne} / \text{cm}^2$ という非常に大きな膜応力を有している。このため、硬質炭素膜の膜厚を数1000Å以上と厚くすると、応力の蓄積により硬質炭素膜の剥離が生じやすくなる。それゆえ、硬質炭素膜は1000~3000Å程度の比較的薄い膜厚で用いられている。

【0021】この硬質炭素膜が形成される基板として超合金やSiCセラミックスなどの硬度の高い材料が用いられる場合には、基板の上にコーティングされる硬質炭素膜の膜厚が薄くても、低摩擦係数の摺動特性は比較的長く持続され得る。たとえば、SiC基板の上に硬質炭素膜が形成される場合、その摩擦係数は、硬質炭素膜が形成されない場合の半分以下であり、摩耗量は数十分の1である。

【0022】ところが、硬質炭素膜の形成される基板がアルミニウム合金やステンレスなどの軟らかい材料からなる場合、この基板は、摺動時の荷重によって容易に変形してしまう。このように基板自体が変形してしまうと、良好な低摩擦係数の摺動特性を十分に維持することができなくなる。この摺動時の荷重を基板に伝えないようにするには、硬質炭素膜の膜厚を厚くすることが考えられる。しかし、上述の膜応力による制約によって、硬質炭素膜の膜厚を1000~3000Å以上にすることはできない。このように硬質炭素膜の膜応力が大きいと、膜厚の硬質炭素膜を形成できず、ゆえに軟らかい材料からなる基板の上に硬質炭素膜が形成される場合には、良好な低摩擦係数の摺動特性を十分に維持することが困難となる。

【0023】以上より、従来の硬質炭素膜では、良好な摺動特性を十分に維持させることが困難であった。特に軟らかい材料からなる基板の上に硬質炭素膜を形成する場合には、それが特に顕著であり、硬質炭素膜の特性を十分に発揮することができなかった。

【0024】それゆえ、本発明の一の目的は、優れた耐摩耗性と高い導電性とを併せ持つ硬質炭素膜を提供することである。

【0025】また本発明の他の目的は、膜応力が小さく良好な摺動特性を十分維持できる硬質炭素膜を提供することである。

#### 50 【0026】

(4)

特開平6-212429

5

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、硬質炭素膜に炭素、水素以外の不純物を添加することで、優れた耐摩耗性と高い導電性とを併せ持つ硬質炭素膜が得られることを見出した。

【0027】それゆえ、本発明の一の局面に従う硬質炭素膜は、炭素、または炭素と水素を主成分とし、炭素、水素以外の1種類以上の不純物元素を含有する非晶質の硬質炭素膜において、室温での電気抵抗率が $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

【0028】また本発明の硬質炭素膜の好ましい局面に従えば、不純物元素は0.001原子%以上40原子%以下の濃度で含有されている。

【0029】また本願発明者らは、鋭意検討した結果、炭素、水素以外の不純物を硬質炭素膜に所望量添加することで所定の範囲内の膜応力を有する硬質炭素膜の得られることを見出した。

【0030】それゆえ、本発明の他の局面に従う硬質炭素膜は、炭素、または炭素と水素を主成分とし、炭素、水素以外の1種類以上の不純物元素を含有する非晶質の硬質炭素膜において、炭素、水素以外の不純物元素を0.001原子%以上40原子%以下の濃度で含有しており、その膜応力が $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以上 $7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 以下である。

【0031】また本発明の硬質炭素膜の好ましい一の局面に従えば、炭素、水素以外の不純物元素が0.001原子%以上1原子%以下の濃度で含有されている。

【0032】また本発明の硬質炭素膜の好ましい他の局面に従えば、不純物元素のうち少なくとも1種類の元素がビッカース硬度 $1000 \text{ kg/mm}^2$ 以上の炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくともいずれかを形成する元素である。

【0033】また本発明の硬質炭素膜の好ましいさらに他の局面に従えば、不純物元素が、Ti (チタン)、V (バナジウム)、Cr (クロム)、Zr (ジルコニウム)、Nb (ニオブ)、Mo (モリブデン)、Hf (ハフニウム)、Ta (タンタル)、W (タングステン)の群から選ばれる少なくとも1種の元素からなっている。

【0034】また本発明の硬質炭素膜の好ましいさらに他の局面に従えば、不純物元素が、B (ホウ素)、Au (金)、Pt (白金)、Ag (銀)の群から選ばれる少なくとも1種の元素からなっている。

【0035】また本発明の硬質炭素膜の好ましいさらに他の局面に従えば、鋼に対する摩擦係数が0.25以下である。

【0036】また基板の表面上に本発明の硬質炭素膜を形成する場合には、基板側に炭素、水素以外の不純物元素を0.001原子%未満の濃度で含有する硬質炭素膜を形成し、外表面側に、炭素、水素以外の不純物元素を0.001原子%以上1原子%以下の濃度で含有し、かつ膜応力が $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以上 $7 \times 10^9$

6

$\text{dyne/cm}^2$ 以下である硬質炭素膜を積層化してもよい。

【0037】

【作用】本発明による硬質炭素膜が導電性を持つ理由については詳しくはわかっていないが、不純物濃度により2種類の伝導によるメカニズムが存在するものと考えられる。

【0038】第1の伝導は、不純物含有量の少ない領域における、不純物伝導、あるいはホッピング伝導によるものである。硬質炭素膜中に不純物が導入されると不純物準位ができる。この不純物準位を介して、不純物伝導あるいはホッピング伝導が起こるようになる。すなわち、添加された不純物原子に局在する電子または正孔が不純物原子の間をジャンプすることによって輸送されるのである。不純物元素の濃度が高くなれば、ホッピングの確率が大きくなり、一般に電気抵抗は小さくなる。したがって、添加する不純物元素の量を制御することにより容易に硬質炭素膜の抵抗率を変えることができる。

【0039】第2の伝導は、不純物含有量の大きい領域における伝導で、いわゆる自由電子による通常の伝導である。不純物含有量の大きい領域では、膜中に添加した不純物は、準連続的、あるいは連続的なマトリクスを形成する。このマトリクスを通じて自由電子の輸送が起こるものである。

【0040】このように硬質炭素膜の電気抵抗率を下げることにより、絶縁体からなる材料と摺動する際に摩擦面で帯電が生じても、低い抵抗率を有する硬質炭素膜を通して電荷が中和されるため、埃の付着やノイズの発生を防ぐことができる。

【0041】本発明の一の局面に従う硬質炭素膜は、室温での電気抵抗率が $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるものである。炭素膜の抵抗率は、添加する不純物量を限りなく小さくすることで、無添加の硬質炭素膜の抵抗率( $10^6 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ )に限りなく近い値となる。本発明をするにあたり問題となっていた帯電の防止には、 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以下の抵抗率であればよいと言われていた。よって、抵抗率の上限は、帯電防止が可能な最大の抵抗値をもって $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする。しかし、帯電防止という意味では、抵抗率は低い方が有利である。一般の金属は、室温で $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ から $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率を有している。本発明の一の局面に従う硬質炭素膜は、不純物の添加量を増加させれば限りなくその不純物の持つ抵抗率に近づく。そして原理的にこれらの値より低い抵抗率を持つことはできない。そこで、抵抗率の下限は $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とした。

【0042】なお、摺動部に電氣的接触を持たせるブラシに使用されるグラファイトの抵抗率は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。電極や電線などに使用

(5)

特開平6-212429

7

されるAu、Ag、Cu（銅）などは $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ から $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、抵抗体中使用されるW、Ta、ニクロムなどは、 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ である。それゆえ、本発明の一の局面に従う硬質炭素膜は、摺動部のほかにも、金属が主に使用されている電極や電極接点、抵抗体などにも適用することができる。

【0043】ところで、抵抗率を下げるべく不純物添加量を多くすると、一方で耐摩耗性や摩擦係数などの摺動特性が悪化する傾向がある。耐摩耗性、摺動特性を低下させることなく導電性を得るには、添加される不純物元素の濃度は、40原子%以下であることが好ましい。不純物添加量の下限は、たとえばプラズマCVD法によるW添加の場合は、0.0001原子%以上添加しないと抵抗率は $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にならない。一方、Auをイオン注入法で添加する場合、0.000001原子%の添加でも抵抗率は $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下になる。このように、添加する元素や方法により抵抗率の下限は異なってくる。したがって、本発明の硬質炭素膜における不純物添加量の下限は、各添加元素を考慮して0.001原子%以下を好ましい値とする。

【0044】ただし、イオン注入法以外の不純物元素の添加方法では、0.00001原子%未満の濃度コントロールは困難なため、不純物濃度は0.00001原子%以上の範囲で用いることが好ましい。

【0045】また本願発明者らは、実験の結果、本発明の他の局面に従う硬質炭素膜においてその膜応力が不純物の添加量とともに低下することを見出した。具体的には、添加元素をMo（モリブデン）とした場合、Moの濃度が0.001原子%より小さいと、膜応力は $7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ より大きくなり4 $\mu\text{m}$ の膜厚で剥離が生じた。またMoを40原子%を超えて添加すると、膜応力は $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ より小さくなり4 $\mu\text{m}$ の膜厚でクラックを生じた。この結果より、硬質炭素膜の膜応力は $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以上 $7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 以下の範囲内であることが必要とされることが判明した。また、この膜応力の範囲内を実現する不純物元素の添加濃度は、実験の結果より0.001原子%以上40原子%以下であることが必要とされることが判明した。

【0046】特に、不純物の添加量が40原子%以下で良好な特性を示したのは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、不純物元素の添加量が増えることにより、一般に硬質炭素膜中の不純物元素が膜中にクラスター状に成長し、存在し始める。これにより、硬質炭素膜に金属的な特性が現われ、摩擦係数の増大による摺動特性の低下、膜硬度の低下を引起す。しかし不純物の添加量が40原子%以下であれば、この膜中の不純物元素のクラスター状の成長が抑制され、これに伴う摺動特性の劣化、膜硬度の低下を抑制できるためと考えられる。

8

【0047】また、本願発明者らは、実験の結果、不純物元素の添加量を0.001原子%以上1原子%以下にすることが好ましいことを見出した。具体的にはTi（チタン）を添加不純物元素とした場合、無添加のときの膜応力 $2.2 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ に対して、添加量0.001原子%で膜応力は $5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 程度、また添加量約1原子%で膜応力は $6 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 程度に低減される。チタンの添加量が1原子%の場合、アルミニウム合金の上に膜厚10 $\mu\text{m}$ の硬質炭素膜を形成しても、剥離は生じない。しかし、膜応力が $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ よりも小さくなると、外力が加わったときに硬質炭素膜にクラックが入りやすくなる。一方、膜応力が $7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ よりも大きくなると、5 $\mu\text{m}$ 程度以上の膜厚で硬質炭素膜を形成した場合、剥離が生ずる。したがって、Tiを添加した場合においても硬質炭素膜の膜応力は $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2 \sim 7 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲内であることが必要とされる。

【0048】また、不純物元素にTiを用いた場合には、上記の硬質炭素膜の膜応力を実現するためには、不純物元素の添加量は0.001原子%以上1原子%以下である。それゆえ、不純物元素の添加量は0.001原子%以上1原子%以下であることが好ましい。

【0049】硬質炭素膜への不純物添加による膜応力の低減のメカニズムは十分に解明されていない。しかしながら、膜中の炭素原子のダングリングボンド（不對結合手）に不純物が結合して安定化すること、不純物原子が膜中の炭素原子の位置で炭素原子と置換わって取込まれ平均の原子間結合距離が変化して応力緩和につながっていることなどが膜応力の低減のメカニズムと考えられている。

【0050】硬質炭素膜を摺動部分に使用する場合には、膜に要求される特性は低い摩擦係数を有することである。摺動の相手材が鋼の場合、SiCやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などのセラミックスの摩擦係数は0.5程度である。これに対して、摺動の相手材が鋼の場合、従来の硬質炭素膜の摩擦係数は0.2前後とセラミックスに比べて半分以下になる。このような硬質炭素膜の特性は、その表面エネルギーが低いことに起因するものと考えられている。表面エネルギーが小さいと、摺動時において相手材料が表面に吸着または凝着し難いため、摩擦抵抗が大きくならない。

【0051】しかしながら、硬質炭素膜に不純物が添加されることにより、硬質炭素膜の摩擦係数はやや増加する傾向にある。不純物の添加量が少ない場合には、摩擦係数の変化はほとんど見られない。ところが、不純物の添加量が0.1原子%を超えると、硬質炭素膜の摩擦係数は徐々に増加する。これは、添加された不純物元素がクラスター状に存在し始め、金属的な摺動特性が現われるためと考えられる。硬質炭素膜コーティングによる低

(6) 特開平6-212429

9

摩擦係数化のメリットを十分に得るためには、摩擦係数が0.25以下であることが望ましい。このためには、不純物の添加量は1原子%程度以下であることが好ましい。

【0052】なお、不純物元素を添加した硬質炭素膜の硬度は、通常、不純物元素を添加していない硬質炭素膜よりもやや低い。添加元素がB、Wなどの硬質の炭化物を形成する元素の場合には、硬度の低下はほとんど無視され得る。しかし、添加元素がAuのように炭化物を形成しない元素の場合や、不純物元素の添加量が多いために不純物元素が膜中に金属クラスターの状態で分散する場合には、硬度の低下は著しい。

【0053】上述のように摩擦係数の上昇と硬度の低下を考慮すれば、不純物元素の添加量は1原子%以下であることが望ましい。また、不純物元素の添加量は0.001原子%未満であると膜応力が大きくなり、5μm程度以下の膜厚を有する硬質炭素膜の形成が不可能となる。このことから、不純物元素の添加量は0.01原子%以上1原子%以下の範囲内であることが好ましい。

【0054】添加する不純物元素は、不純物単位を形成して電荷を輸送し得るもの、あるいは単体または化合物の状態で自由電子を有するものならいかなるものでもよい。しかし、好ましくはピッカース硬度が1000kg/mm<sup>2</sup>以上の炭化物を形成し得る元素であることが望ましい。こうした元素は、硬質炭素膜中に硬度の高い炭化物として取込まれやすく、不純物添加による硬度低下を小さくすることができる。すなわち、硬質炭素膜が本来有する優れた耐摩耗性を維持しやすいからである。炭化物を形成する元素の中でも、具体的にはTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wがより好まし

10

\*い。また、これらの元素は単体でも炭化物を形成し、その炭化物の電気抵抗が10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup>Ω・cmと低い値を有しており、炭素膜の電気抵抗率を低減させるのに好都合である。

【0055】さらに、こうした不純物元素のほか、窒素を同時に添加して、窒化物、または、炭窒化物の形で含有させてもよい。この場合も、好ましくはピッカース硬度が1000kg/mm<sup>2</sup>以上となる窒化物または炭窒化物を形成し得る元素がよい。なお、炭化物を形成する元素の多くは窒化物も形成し、電気抵抗率が小さいものが多い。特にCrの窒化物は摺動特性にも優れており、そうした意味でも好ましい材料である。

【0056】一方、硬質炭素膜は一般的に化学的に安定な物質としても知られており、湿潤な雰囲気、NaClの存在する環境、酸、アルカリなどの劣悪環境下などでその優位性を発揮する材料でもある。こうした環境下で、本発明による導電性の硬質炭素膜を適用する場合、添加した不純物も安定な材料であることが望ましい。前述のTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの炭化物または窒化物または炭窒化物はいずれも安定な材料であるが、これ以外にも単体で安定なAu、Pt、Agなどの金属元素を添加する方法もある。さらにこれらの元素は自己潤滑性のある材料でもあり、硬質炭素膜に添加された場合、摺動材として有利な方へ働く。また、Bを添加した場合においても、優れた摺動特性の得られることが実験により判明した。以上に示した元素および炭化物、窒化物の各特性を表1に示す。

【0057】  
【表1】

元素	電気抵抗率 (×10 <sup>-6</sup> Ω・cm)	ピッカース硬度	元素	電気抵抗率 (×10 <sup>-6</sup> Ω・cm)	ピッカース硬度
Ti	3	60	Au	2.04	25
V	18.2	55	Pt	9.81	39
Cr	12.7	130	Ag	1.51	26
Zr	40	60			
Nb	13.9	80			
Mo	5.2	160			
Hf	29.6	160			
Ta	12.6	70			
W	4.9	360			
炭化物	電気抵抗率 (×10 <sup>-6</sup> Ω・cm)	ピッカース硬度	窒化物	電気抵抗率 (×10 <sup>-6</sup> Ω・cm)	ピッカース硬度
TiC	70-173	2900-3200	TiN	22-130	1800-2100
VC	150-160	2800	VN	86	1500
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	70-80	1800	CrN	600-640	1000-1188
ZrC	50-64	2600	ZrN	11.5-14.0	1400-1600
NbC	74-254	2400	NbN	200	1400
Mo <sub>2</sub> C	97	1500	-	-	-
HfC	60	2533-3202	HfN	32	1500-1700
TaC	20-175	1800	TaN	135	1060
WC	53	2400	-	-	-

【0058】また不純物元素を添加した硬質炭素膜をコーティングするにあたり、通常、基板上に直接成膜、または密着強度を向上させるためにSiやGeなどのIV族の元素やその化合物を中間層として成膜し、その上に硬質炭素膜を形成する。さらに、不純物元素を添加した硬質炭素膜のすぐ下層に、従来の硬質炭素膜または結晶



(7)

特開平6-212429

11

12

質ダイヤモンド層を設けてもよい。これは、不純物元素を添加した硬質炭素膜が従来の硬質炭素膜に比べて硬度がやや劣る場合に適用すると効果的である。硬度の高い層を下層に設けることにより、外力に対する基板の変形を小さく抑えることが可能になる。また、この構造は、不純物無添加の硬質炭素膜またはダイヤモンド層が絶縁層となり、上層の導電層の不純物を添加した硬質炭素膜に電気的な機能を持たせる場合に好都合である。さらに、この構造は耐摩耗性が要求される配線や抵抗体などにも適用され得る。

【0059】なお、本発明の硬質炭素膜の形成において不純物を添加する方法として以下に示すような方法が適用され得る。

【0060】(a) 公知の方法で硬質炭素膜を形成中に、不純物元素を含むガスを反応系に供給して膜中に添加する方法。特にプラズマCVD法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザアブレーション法などにおいてこの方法は有効である。

【0061】(b) 公知の方法で硬質炭素膜を形成中に不純物元素を含む固体源を、加熱蒸発、スパッタ蒸発、またはアブレーションさせ、膜中に添加する方法。この方法は、特にスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタ法、レーザアブレーション法などにおいて有効である。

【0062】(c) 公知の方法で硬質炭素膜を形成中\*

\*に、不純物元素を含むイオンビームを照射することにより、膜中に不純物を添加する方法。

【0063】(d) 公知の方法で硬質炭素膜を形成した後、不純物を含むイオンを注入して不純物を添加する方法。

【0064】不純物を添加した硬質炭素膜の形成には、上記の方法を単独で適用してもよく、複数の方法を併用してもよい。また、上記の方法とそれ以外の方法とを併用してもよい。

【0065】

【実施例】

実施例1

平行平板型の高周波プラズマCVD装置を用いて、メタンガス流量2000cc/min、ガス圧0.1 Torr、基板温度300℃、高周波出力300Wの条件で硬質炭素膜の形成を行なった。さらに、これらの条件を固定して、雰囲気中に六フッ化タングステンガス(WF<sub>6</sub>)を添加しながら、膜中にWが添加された硬質炭素膜を形成した。基板にはS1、SUJ2、ガラスを使用し、膜厚は2μm~3μmとなるようにした。得られた硬質炭素膜に関して、不純物濃度測定、電気抵抗率測定、帯電試験、摩擦係数の測定、摩耗量測定を行なった。結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

No.	WF <sub>6</sub> ガス流量 (cc/min.)	W濃度 (原子%)	電気抵抗率 (Ω・cm)	帯電試験 ダスト密度 (個/mm <sup>2</sup> )	摩擦係数	摩耗深さ (μm)
比較例1	0	0	5×10 <sup>12</sup>	15.8	0.08	0.15
比較例2	0.001	0.0001	2×10 <sup>7</sup>	9.2	0.09	0.14
比較例3	0.01	0.001	8×10 <sup>5</sup>	1.2	0.11	0.15
比較例4	0.1	0.001	2.4×10 <sup>3</sup>	0.6	0.10	0.17
本発明例1	1	0.01	6.4×10 <sup>1</sup>	0.6	0.12	0.16
本発明例2	10	0.3	2.9×10 <sup>-1</sup>	0.4	0.15	0.18
本発明例3	100	2.5	3.1×10 <sup>-3</sup>	0.3	0.19	0.21
本発明例4	1000	31.6	1.1×10 <sup>-4</sup>	0.2	0.27	0.32
比較例5	2000	46.2	6.1×10 <sup>5</sup>	0.2	0.35	0.85
比較例6	4000	78.2	8.1×10 <sup>-6</sup>	0.2	0.58	凝着

【0067】ここで、不純物濃度の測定は、S1基板上に成膜したものをを用い、濃度の低いものに関してはSIMSで、濃度の高いものはXPSで行なった。電気抵抗率は、ガラス基板上に幅1mm、長さ12mmの短冊状に成膜した炭素膜について、四端子法で室温における抵抗率を測定した。帯電試験は、SUJ2基板上に成膜したものを使用し、炭素膜表面をポリエチレンで20回摩擦し、帯電により単位面積当りの表面に付着した10μm以上のサイズの埃の数を光学顕微鏡で数えた。摩擦係数、摩耗深さの測定は、OA機器、音響・映像機器の摺動部品等を想定してSUJ2基板上に成膜したものについて、ピン-オン-ディスク試験器により測定した。相手ピン材質をSUS304、ピンの曲率半径を3mm、荷重10N、摺動速度200mm/sec、摺動回

数100000回とした。なお、X線回折で構造分析をしたところ、膜中のWは、金属WおよびWCの両者が確認された。

【0068】実施例2

イオンプレーティング装置を用いて、メタンガス2×10<sup>-3</sup>Torrまで導入し、電子ビーム蒸発源より各種不純物元素を蒸発させながら反応性イオンプレーティング法による炭素膜を形成した。基板温度は400℃とし、高周波電力を200Wとした。電子ビーム蒸発源の電子ビーム電流を調節して蒸発速度をコントロールし、膜中の不純物濃度が約2%となるようにした。またさらに、一部の不純物を添加する際に、雰囲気中にN<sub>2</sub>ガスを5×10<sup>-4</sup>Torr導入し、全体として2.5×10<sup>-3</sup>Torrにして成膜を行なった。得られた硬質炭素膜に関し



(8)

特開平6-212429

13

14

て、帯電試験、摩擦係数、摩耗深さを測定した。測定の \* 【0069】  
方法は実施例1に準ずる。結果を表3に示す。 \* 【表3】

No.	不純物 元素	不純物 濃度 (原子%)	電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	帯電試験 ダスト密度 (個/ $\text{mm}^2$ )	摩擦係数	磨耗深さ ( $\mu\text{m}$ )
1	Ti	1.9	$6.9 \times 10^{-3}$	0.3	0.18	0.20
2	V	2.0	$2.1 \times 10^{-2}$	0.4	0.17	0.18
3	Cr	2.0	$3.1 \times 10^{-2}$	0.3	0.14	0.20
4	Zr	2.1	$1.5 \times 10^{-2}$	0.3	0.15	0.21
5	Nb	2.1	$4.5 \times 10^{-2}$	0.4	0.16	0.22
6	Mo	1.9	$9.7 \times 10^{-3}$	0.3	0.17	0.25
7	Hf	2.0	$6.2 \times 10^{-3}$	0.4	0.17	0.18
8	Ta	2.2	$1.1 \times 10^{-3}$	0.3	0.21	0.25
9	W	2.0	$8.5 \times 10^{-3}$	0.3	0.20	0.20
10	Au	2.0	$1.2 \times 10^{-3}$	0.3	0.09	0.27
11	Pt	2.0	$7.5 \times 10^{-4}$	0.3	0.13	0.26
12	Ag	1.9	$2.8 \times 10^{-4}$	0.2	0.09	0.29
13	Ti N	2.0 0.5	$5.8 \times 10^{-3}$	0.3	0.19	0.22
14	Cr N	2.0 0.8	$8.3 \times 10^{-2}$	0.4	0.13	0.19

【0070】実施例3

平行平板型の高周波プラズマCVD装置を用いて、メタンガス流量2000cc/min.、ガス圧0.1 Torr、基板温度300℃、高周波出力300Wの条件で硬質炭素膜の形成を行なった。この硬質炭素膜に、イオン注入法により各種不純物元素を注入した。注入条件は、加速エネルギーが80keV、注入量は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とした。注入された不純物元素の濃度は最大で0.5原子%、表面から深さ0.1μmまでの平均で約0.03原子%であった。不純物を注入した硬質炭素膜に関して、電気抵抗率、ビッカース硬度、摩擦係数を測定した。結果を表4に示す。

20 $\mu\text{m}^2$ とした。注入された不純物元素の濃度は最大で0.5原子%、表面から深さ0.1μmまでの平均で約0.03原子%であった。不純物を注入した硬質炭素膜に関して、電気抵抗率、ビッカース硬度、摩擦係数を測定した。結果を表4に示す。

【0071】

【表4】

不純物元素	電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	ビッカース硬度	摩擦係数	磨耗深さ ( $\mu\text{m}$ )
Ti	13.4	2740	0.11	0.16
W	8.4	2380	0.13	0.17
Au	1.2	2050	0.07	0.17
Pt	2.0	2110	0.08	0.17

【0072】実施例4

実施例2と同様の方法で、SUJ2基板上に、Ti、Au、Feの各元素を5原子%添加した炭素膜を形成した。各炭素膜について各種耐環境試験を行なった。結果★

★を表5に示す。表中○は試験前後で変化のないもの、×は変色、剥離などの異常のあったものを示す。

【0073】

【表5】

試験条件	添加不純物		
	Ti	Au	Fe
80℃、湿度95%、100分	○	○	×
25℃、3%食塩水中、200時間	○	○	×
25℃、5%塩酸中、24時間	○	○	×

【0074】実施例5

電気部品、特に電気接点への応用を想定して摩擦、摩耗試験を実施した。直径20mmのステンレス製円柱ブラシの表面に、実施例1の方法でMoを10原子%添加して電気抵抗率を $8.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ とした硬質炭素膜を10μmの厚みでコーティングした。これを回転軸に取付け、回転数30r.p.m.でブラシとして2450

時間動作させた。これとは別に、同じ形状のコーティングを施していないグラファイト製のブラシを準備し、同様の試験を行なった。両者とも導通は良好であったが、試験終了後取出して表面を調べると、炭素膜コートステンレスはほとんど摩耗は見られなかったが、グラファイト製ブラシは0.4mmの摩耗が生じていた。

【0075】実施例6

(9)

特開平6-212429

15

イオンプレーティング装置を用いて、メタンガスを $2 \times 10^{-3}$  Torrまで導入し、電子ビーム蒸発源よりMoを蒸発させながら、反応性イオンプレーティング法による炭素膜を形成した。基板温度は200℃とし、高周波電力を300Wとした。電子ビーム蒸発源の電子ビーム電流を調節して蒸発速度をコントロールした。得られた硬質炭素膜に関して、Mo濃度、膜応力、摩擦係数を測\*

16

\*定した。Mo濃度、摩擦係数の測定の方法は実施例1に準ずる。膜応力については膜を形成した基材の反りを測定することにより算出した。なお、成膜方法は基本的に実施例2と同じとした。結果を表6に示す。

【0076】

【表6】

No.	電子ビーム電流 (mA)	Mo濃度 (原子%)	膜応力 ( $\times 10^9$ dyne/cm <sup>2</sup> )	摩擦係数	膜厚4 $\mu$ m 成膜の可否
比較例1	0	0	2.2	0.18	剥離
比較例2	10	0.0001	1.0	0.17	剥離
本発明例1	30	0.001	6.8	0.17	良
本発明例2	50	0.01	6.5	0.16	良
本発明例3	60	0.1	5.3	0.17	良
本発明例4	70	1.0	5.0	0.15	良
本発明例5	80	2.9	4.9	0.17	良
本発明例6	100	19.6	1.2	0.19	良
本発明例7	200	39.1	0.1	0.25	良
比較例3	300	43.5	0.05	0.35	クラック
比較例4	400	67.4	0.01	0.58	クラック

## 【0077】実施例7

イオンプレーティング装置を用いて、メタンガスを $2 \times 10^{-3}$  Torrまで導入し、電子ビーム蒸発源より各種不純物元素を蒸発させながら、反応性イオンプレーティング法による炭素膜を形成した。基板温度を400℃とし、高周波電力を200Wとした。電子ビーム蒸発源の電子ビーム電流を調節して蒸発速度をコントロールし、膜中の不純物濃度が約25%となるようにした。またさらに、一部の不純物を添加する際に、雰囲気中にN<sub>2</sub>ガス※

※を $5 \times 10^{-4}$  Torr導入し、全体として $2.5 \times 10^{-3}$  Torrにして成膜を行なった。得られた硬質炭素膜に関して、膜応力、電気抵抗率、摩擦係数を測定した。不純物濃度、電気抵抗率、摩擦係数の測定方法は実施例1に準ずる。膜応力は膜を形成した基材の反りから算出することにより測定した。なお、成膜方法は基本的に実施例2と同じとした。結果を表7に示す。

【0078】

【表7】

No.	不純物 元素	不純物 濃度 (原子%)	膜応力 ( $\times 10^9$ dyne/cm <sup>2</sup> )	電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	摩擦係数
本発明例1	B	24.9	4.9	$5.6 \times 10^{-3}$	0.18
本発明例2	Ti	25.1	3.1	$5.2 \times 10^{-4}$	0.19
本発明例3	V	25.2	4.2	$3.5 \times 10^{-3}$	0.17
本発明例4	Cr	25.5	3.6	$3.1 \times 10^{-3}$	0.16
本発明例5	Zr	23.6	3.8	$2.2 \times 10^{-3}$	0.16
本発明例6	Nb	23.6	3.2	$5.1 \times 10^{-3}$	0.16
本発明例7	Mo	25.7	3.0	$9.0 \times 10^{-4}$	0.17
本発明例8	Hf	25.8	4.5	$6.9 \times 10^{-4}$	0.18
本発明例9	Ta	25.8	5.0	$2.0 \times 10^{-3}$	0.21
本発明例10	W	24.2	4.9	$9.4 \times 10^{-4}$	0.21
本発明例11	Au	26.2	3.2	$1.7 \times 10^{-4}$	0.11
本発明例12	Pt	27.1	3.5	$8.2 \times 10^{-5}$	0.12
本発明例13	Ag	28.7	3.3	$3.2 \times 10^{-5}$	0.09
本発明例14	Ti N	20.5 9.9	4.2	$6.1 \times 10^{-4}$	0.19
本発明例15	Cr N	15.1 12.0	4.1	$7.9 \times 10^{-3}$	0.15

## 【0079】実施例8

平行平板型電極の高周波プラズマCVD装置を用いて、メタンガス流量300cc/min.、ガス圧0.1Torr、基板温度200℃、高周波出力300Wの条件

で硬質炭素膜の形成を行なった。さらに、これらの条件を固定し、雰囲気中に1%アルゴン希釈ジボランガス、

(10) 特開平6-212429

17  
または5%水素希釈四塩化チタンを添加しながら、不純物が添加された硬質炭素膜を形成した。  
【0080】このようにして得られた硬質炭素膜に関して、不純物濃度、膜応力、鋼に対する摩擦係数、ピッカース硬度、電気抵抗率を測定した。さらに、得られた硬\*

18  
\*質炭素膜に関して、膜厚5μm以上の成膜が可能か否かについて調べた。これらの結果を表8と表9に示す。  
【0081】  
【表8】

No.	ジボラン ガス流量 (cc/min.)	不純物 濃度 (原子%)	膜応力 ( $10^9$ dyne/cm <sup>2</sup> )	摩擦係数	ピッカース 硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	膜厚5μm 以上の成膜 の可否
1	0	0	2.2	0.18	6200	$3 \times 10^9$	×
2	0.3	0.0005	8.1	0.20	5300	430	△
3	0.5	0.001	6.9	0.19	4600	108	○
4	3.0	0.005	5.7	0.19	4100	23	○
5	10	0.022	3.9	0.20	3500	3.41	○
6	30	0.061	2.5	0.19	2900	0.851	○
7	100	0.19	1.0	0.20	2400	0.186	○
8	300	0.58	0.7	0.22	1700	0.023	○
9	500	0.98	0.4	0.24	1580	0.0042	○
10	1000	1.98	0.08	0.28	1390	0.00049	○
11	2000	3.89	0.05	0.32	1230	0.00025	○

【0082】 ※ ※ 【表9】

No.	四塩化チタン ガス流量 (cc/min.)	不純物 濃度 (原子%)	膜応力 ( $\times 10^9$ dyne/cm <sup>2</sup> )	摩擦係数	ピッカース 硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )	電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	膜厚5μm 以上の成膜 の可否
1	0	0	2.2	0.18	6200	$3 \times 10^9$	×
2	0.05	0.0003	10.2	0.19	6000	120	×
3	0.1	0.0006	6.4	0.20	5400	72	○
4	0.3	0.0014	4.7	0.19	5500	23	○
5	0.5	0.0025	3.4	0.20	4700	5.6	○
6	3.0	0.015	2.9	0.20	4300	1.5	○
7	10	0.049	1.8	0.21	3800	0.25	○
8	30	0.16	0.9	0.19	2900	0.071	○
9	100	0.52	0.66	0.20	2800	0.0022	○
10	300	1.9	0.58	0.23	2600	0.00081	○
11	500	3.0	0.30	0.24	2300	0.00018	○
12	1000	5.3	0.32	0.31	2100	0.000032	○
13	2000	12.1	0.21	0.38	2300	0.000018	○

【0083】実施例9  
平行平板型電極の高周波プラズマCVD装置を用いて、メタンガス流量300cc/min.、ガス圧0.1 Torr、基板温度200℃、高周波出力300Wの条件でアルミニウム基板上に硬質炭素膜を形成した。まず、40分間の成膜で膜厚5000Åの硬質炭素膜をアルミニウム基板上に成長させた。この硬質炭素膜の幅1mm×長さ20mmの領域にイオン注入装置を用いてAuイオンを注入した。このときのイオン注入条件として加速エネルギーは80keV、注入量は $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>であった。注入された不純物元素としてのAuは、硬質炭素膜の表面から0.1μm以下の深さの範囲内に分布していた。硬質炭素膜の不純物濃度(Au濃度)は最大でも0.5原子%であった。  
【0084】得られた硬質炭素膜の不純物が注入された領域の両端の電気抵抗を調べたところ、120Ωであった。この領域の硬質炭素膜の電気抵抗率は10数Ω・cm程度であった。また、その硬質炭素膜の領域とアルミニウム基板とは800MΩの抵抗で絶縁されていた。すなわち、不純物イオンが注入された領域の表面のみが導電性膜になっており、アルミニウム基板側の不純物イオ

30 ンの達していない領域は従来の高抵抗の硬質炭素膜のままであった。なお、硬質炭素膜の摩擦係数は、不純物イオンの注入された領域でも注入されていない領域でも0.21であった。硬質炭素膜のピッカース硬度は、不純物イオンの注入された領域で4800、注入されていない領域で6200であった。  
【0085】  
【発明の効果】以上より、本発明によれば、優れた耐摩耗性と高い導電性とを併せ持つ硬質炭素膜を得ることができた。  
40 【0086】これにより、AV、OA機器部品もしくは伝送部品などの電氣的接触を要求される摺動部、あるいは帯電を嫌う無潤滑摺動部へ適用できる理想的な摺動材料を提供することが可能となる。  
【0087】また本発明によれば、膜応力が小さく、良好な摺動特性を十分維持できる硬質炭素膜を得ることができた。  
【0088】これにより、良好な摺動特性を十分に維持しながら硬度の低い基板上においても比較的薄膜で硬質炭素膜を形成することが可能となる。

(11)

特開平 6 - 2 1 2 4 2 9

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	Q	8216-4G		

(72) 発明者 吉岡 剛  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内